Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 78
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

André PETENOT
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès Sciences

Ire Thèse :

Contribution à l'Etude de la Phényléthylamine et de la Di(β-Phényléthyl)amine

IIme Thèse :

Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 14 octobre 1930 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
STÆHLING, MIGNONAC } Examinateurs.

STRASBOURG
IMPRIMERIE SPÉCIALE
1930

Université de Strasbourg — Faculté des Sciences

N° d'ordre 78
Série U

THÈSES

présentées à la

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

pour obtenir le

Titre de Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention : SCIENCES

par

André PETENOT
Ingénieur Chimiste I. C. S.
Licencié ès Sciences

I^re^ Thèse :

Contribution à l'Etude de la Phényléthylamine et de la Di(β-Phényléthyl)amine

II^me^ Thèse :

Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 14 octobre 1930 devant la Commission d'examen :

MM. HACKSPILL, Président
STÆHLING, MIGNONAC } Examinateurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen . . . . . E. ROTHÉ, Professeur de Physique du Globe
Doyens honoraires . . . E. BATAILLON, P. TH. MULLER
Professeurs honoraires H. VILLAT, GIGNOUX, FRECHET
Professeurs : G. VALIRON . . . . . Analyse supérieure
P. WEISS . . . . . Physique générale
H. OLLIVIER . . . . . Physique générale
L. HACKSPILL . . . . Chimie minérale
H. GAULT . . . . . Chimie organique
E. TOPSENT . . . . . Zoologie et Anatomie comparée
C. HOUARD . . . . . Botanique
E. TERROINE . . . . . Physiologie générale
J. de LAPPARENT . . . Pétrographie
E. CHATTON . . . . . Biologie générale
R. THIRY . . . . . Mécanique
G. CERF . . . . . Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS . . . . . Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD . . . . . Physique expérimentale
P. FLAMANT . . . . . Mathématiques générales
E. CORNEC . . . . . Chimie générale
P. de BEAUCHAMP . . . Biologie générale
L. BOUNOURE . . . . . Zoologie
G. FOEX . . . . . Physique générale
H. CHERMEZON . . . . Botanique
G. REMPP . . . . . Physique du Globe
R. ROMANN . . . . . Chimie physique et électro-chimie
N. . . . . Astronomie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Chargés de Cours et Maîtres de Conférences :

G. FRIEDEL . . . . . Minéralogie
J. LAGARDE . . . . . Botanique
CH. STÆHLING . . . . Chimie appliquée
J. LACOSTE . . . . . Physique du Globe
G. HUGEL . . . . . Chimie du Pétrole
H. WEISS . . . . . Physico Chimie du Pétrole
H. MILLOUX . . . . . Mathématiques
A. ROUSSEL . . . . . Mathématiques générales
P. SOLEILLET . . . . . Physique mathématique
M. FAILLEBIN . . . . . Chimie appliquée
R. BONNET . . . . . Physique biologique
G. MIGNONAC . . . . . Chimie organique

Secrétaire : G. CUVIER.

A MES CHERS PARENTS

En témoignage de profonde affection.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0020

A mon cher Maître

Monsieur G. MIGNONAC

Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

En témoignage de profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

L'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle permet de préparer la phényléthylamine et la di (β phényléthyl) amine. On peut obtenir ces deux amines en proportions variables suivant les conditions d'expérience. Il a été montré que l'amine primaire pouvait se former en quantité prépondérante lorsqu'on opérait en présence d'ammoniaque tandis que, en milieu sensiblement neutre, c'est l'amine secondaire que l'on obtient en majeure partie.

Aujourd'hui, on peut préparer facilement ces deux amines en grandes quantité. Quoique leur préparation ne soit pas nouvelle, nous croyons utile de rappeler, dans la première partie de notre travail, la méthode que nous avons employée pour obtenir ces deux amines, qui nous ont servi de matières premières.

La phényléthylamine est connue depuis assez longtemps et elle a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Nous nous sommes proposés de préparer à partir de cette amine le dihydroindol dans le but d'opérer une synthèse de l'indigo, mais les résultats que nous avons obtenus n'ont pas été concluants.

La paraaminophényléthylamine diazotée nous a conduits à quelques colorants diazoïques nouveaux.

L'exposé des expériences que nous avons faites sur la phényléthylamine fera l'objet de la deuxième partie.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de la di (β phényléthyl) amine.

Nous décrirons, dans un premier chapitre, les différents modes de formation et de préparation de cette amine qui, bien que déjà connue depuis cinquante ans, n'a été l'objet que d'un nombre restreint de travaux. Obtenue jusqu'alors comme produit accessoire dans la préparation de la phényléthylamine, on n'en a guère fait

que quelques sels tels que le chlorhydrate, le picrate, le chloroplatinate.

Nous nous sommes proposés d'étudier cette amine et d'en préparer quelques dérivés inconnus jusqu'alors. Le paradiaminodî (β phényléthyl) amine nous a conduits à quelques corps présentant un certain intérêt par leur coloration. L'exposé de la préparation et des propriétés de ces dérivés fera l'objet d'un deuxième chapitre.

Nous étudierons dans un troisième chapitre l'hydrogénation catalytique en présence de nickel réduit de la nitrosamine de la di (β phényléthyl) amine et nous ferons connaître les résultats que nous avons obtenus.

La dernière partie de ce travail sera réservée aux conclusions que nous avons tirées de nos expériences.

J'ai plaisir à adresser ici à mon cher maître, M. MIGNONAC, l'expression de ma profonde gratitude pour la bienveillance qu'il n'a jamais cessé de me témoigner. C'est grâce à ses conseils précieux que j'ai pu poursuivre ce travail en 1929-1930 dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut de chimie de l'Université de Strasbourg. Je tiens également à remercier M. P.-Th. MULLER, doyen honoraire de la Faculté des sciences, pour la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée, notamment en m'accordant un poste d'assistant et en me facilitant ainsi la continuation de mon travail.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DE LA PHENYLETHYLAMINE ET DE LA DI (β PHENYLETHYL) AMINE

Nous avons effectué la préparation de ces deux amines par hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle en présence de nickel réduit.

Afin de pouvoir hydrogéner à chaque opération des quantités relativement grandes de nitrile, nous avons opéré sous pression et à une température comprise entre 70 et 80°.

L'appareillage se compose d'un autoclave sans agitateur de manière à éviter les fuites de gaz. L'autoclave, de forme cylindrique porte un robinet de purge. Une ouverture permet le remplissage de l'appareil; elle peut être fermée au moyen d'un joint qui comporte une gaîne de thermomètre. L'hydrogène est amené par un tube soudé au corps de l'autoclave et relié à la bombe à hydrogène au moyen d'un tube de cuivre, enroulé en spirales. L'autoclave peut être isolé de la bombe à hydrogène à l'aide d'un robinet à pointeau. Un manomètre placé entre ce robinet et l'appareil permet de suivre l'absorption de l'hydrogène.

L'autoclave est placé sur une machine à agiter à chariot mobile. Le chauffage est assuré électriquement par un fil de nichrome enroulé autour de l'autoclave et isolé par de l'amiante.

100 grammes de cyanure de benzyle sont mis en solution dans 500 cc. d'alcool. On introduit le mélange dans l'autoclave ainsi que 5 grammes environ de nickel divisé, obtenu par réduction d'oxyde de nickel dans un courant d'hydrogène à une température voisine de 340°. On purge l'appareil et on introduit de l'hydrogène jusqu'à ce que le manomètre marque une pression de 7 à 8 kilogrammes. On met la machine à agiter en marche et

on chauffe, en réglant la température, à l'aide de résistances appropriées, de façon à ce qu'elle ne dépasse pas 80°. L'absorption se fait régulièrement. Lorsque la pression tombe à 1 ou 2 kilogrammes, on introduit à nouveau de l'hydrogène et on continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption.

On sépare le nickel par centrifugation. On évapore l'alcool. Dans une première distillation, on élimine le nitrile non hydrogéné. Le résidu est distillé dans le vide. Une première portion passe à 88° sous 15 mm: c'est la phényléthylamine. La di (β phényléthyl) amine passe à 198-199° sous 15 mm. On obtient environ 70 p. 100 d'amine secondaire.

On purifie les deux amines en en faisant les chlorhydrates que l'on traite ensuite par la potasse.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER
LA PHENYLETHYLAMINE

La phényléthylamine est déjà connue depuis longtemps et a fait l'objet de nombreux travaux. L'ayant obtenue à côté de la di (β phényléthyl) amine dans la préparation de cette amine, nous nous sommes néanmoins proposés d'exécuter sur la phényléthylamine quelques travaux.

Nous avons obtenu la phényléthylamine à un état de grande pureté. Nous avons pu, dans ces conditions, vérifier certaines de ses constantes. C'est un corps liquide, incolore, bouillant à 198° à la pression atmosphérique, à 88° sous une pression de 15 mm. Sa densité prise à 26° est de 0,958.

Son indice de réfraction pris au réfractomètre Féry à la même température est de 1,4965.

Rm calculé : 36,75.

Rm trouvé : 36,9.

Nous avons préparé la phénylétlıylurée de cette amine par action directe de l'isocyanate de phényl. La réaction est très violente. La phénylurée de la phényléthylamine

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_5$$

se présente sous la forme d'un beau produit blanc, fondant à 113°.

Dosage d'azote (microkjehldahl)

Substance pesée : 43,7 mg. $\frac{SO_4H_2N}{60}$: 21,7 cc.

Azote calculé : 11,66 %

Azote trouvé : 11,58 %

Nous appuyant sur les travaux de B. Johnson et Herbert H. Guest (1), nous avons préparé la paraaminoacétylphényléthylamine que nous avons diazotée, puis copulée avec l'aniline.

(1) American Chemical journal XLIII 1910, p. 310.

Préparation de la paraaminoacétylphényléthylamine

NH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3

On prépare d'abord le dérivé acétylé de la phényléthylamine afin de bloquer la fonction amine. On nitre ensuite l'acétylphényléthylamine et l'on passe au dérivé aminé par hydrogénation.

Acétylphényléthylamine

C_6H_5-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3

On traite 53 grammes d'amine par 30 grammes d'anhydride acétique. On chauffe au bain d'huile à 210°-220° pendant une heure. On distille l'excès d'anhydride acétique. Le produit, tel qu'on l'obtient, peut servir directement à la nitration.

Acétyl-paranitrophényléthylamine

NO_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3

Cette nitration s'effectue par l'action d'acide nitrique fumant. On emploie pour cette opération un ballon en pyrex muni de trois tubulures à diamètre étroit, ce qui permet l'emploi de bouchons de liège présentant une surface restreinte à l'attaque des vapeurs nitreuses.

Par la tubure centrale passe un agitateur en verre, mû mécaniquement par un petit moteur électrique. Une des tubulures latérales permet l'addition des produits nécessaires à la réaction. L'autre est traversée par un thermomètre qui donne à chaque instant la température du milieu.

On introduit dans le ballon à nitration 35 cc. d'acide nitrique fumant de densité 1,51 et on refroidit à 0°. On ajoute peu à peu et en agitant, 10 grammes d'acétylphényléthylamine, en évitant une trop grande élévation de température. A l'aide d'un tube à brome, on ajoute de l'eau, goutte à goutte, jusqu'à formation d'un trouble, puis on neutralise avec de l'ammoniaque concentré. La paranitrophényléthylamine, recristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fondant à 141-142°.

Acétyl-paraaminophényléthylamine

NH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3

On obtient cette amine par réduction de l'acétylparanitrophényléthylamine.

La réduction en milieu liquide des dérivés nitrés en dérivés aminés correspondants peut s'effectuer de différentes manières. Certains auteurs ont employé l'acide chlorhydrique et le zinc ou l'étain. On peut employer également l'acide chlorhydrique et le fer. C'est ainsi que Lyons et Smith (1) ont opéré la réduction du nitrobenzène, du nitrotoluène, etc... D'autres auteurs ont effectué cette réduction au moyen de l'hydrogène en présence de catalyseurs. Le catalyseur le plus employé a été le noir de platine: Guodo Cusmano (2) effectue de cette manière la transformation des dérivés mononitrés aromatiques en amines.

Johnson et Guest ont réalisé la réduction de l'acétylparanitrophényléthylamine en milieu hydroalcoolique par l'amalgame de sodium. Nous avons effectué cette réduction en milieu alcoolique au moyen de l'hydrogène en présence de nickel réduit.

Nous nous sommes servis pour cette réduction catalytique d'un appareillage couramment en usage au laboratoire. Il se compose d'un tube mesureur relié à sa partie supérieure, par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, d'une part à la bombe d'hydrogène et d'autre part à la fiole dans laquelle se fait la réaction. Cette fiole cônique possède une tubulure latérale deux fois recourbée. Elle est fermée par un bouchon de liège traversé par un thermomètre et un tube permettant la purge de l'appareil. L'agitation se fait au moyen d'une machine de Grignard.

Le catalyseur est préparé à partir du carbonate de nickel que l'on calcine en vue d'obtenir l'oxyde. Celui-ci est réduit dans un courant d'hydrogène dans un four électrique chauffé aux environs de 320° Pour chaque opération, on emploie de 3 à 5 grammes de catalyseur.

Nous avons hydrogéné 5 grammes d'acétylparanitrophényléthylamine en solution alcoolique. La quantité d'hydrogène absorbée correspond sensiblement à la quantité théorique soit 1600 cc.

On sépare le nickel par centrifugation, puis on évapore l'alcool. On obtient un liquide sirupeux qui est la base. On traite cette dernière par de l'acide chlorhydrique

(1) Ber. 27 p. 1152.
(2) Ber. 18 p. 708.

à 50 p. 100, puis on évapore l'excès d'acide. Le chlorhydrate peut être directement diazoté. Nous avons essayé d'obtenir, à partir du sel de diazonium formé, par copulation avec l'aniline un produit pouvant présenter par sa coloration des propriétés intéressantes.

Nous avons effectué la diazotation sur 5 grammes de chlorhydrate de paraaminoacétylphényléthylamine dissouts dans 50 cc. d'eau. Une solution de nitrite de soude renfermant la quantité voulue est refroidie par addition de glace pilée. On ajoute 4 à 6 grammes d'acide chlorhydrique concentré à la solution de chlorhydrate que l'on refroidit également avec de la glace pilée. On y verse rapidement la solution de nitrile.

La diazotation effectuée, on ajoute à la solution du sel de diazonium une solution de 15 grammes d'acétate de soude dissouts dans une quantité d'eau aussi faible que possible. On introduit ensuite en agitant deux grammes d'aniline fraîchement distillée. On abandonne quelques instants après avoir chauffé vers 40°. On filtre rapidement et on lave à l'eau. On sèche sur une assiette poreuse.

L'aminoazoïque obtenu

$$C_6H_5\text{-}NH\text{-}N = N\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_3$$

est un corps coloré en jaune, soluble dans l'alcool. Il possède toutes les propriétés des aminoazoïques ordinaires.

Dosage d'azote (Microkjehldahl)

Substance pesée : 43,3 mg. SO_4H_2N : 36,6 cc.

$\frac{60}{}$

Azote calculé : 19,85 %.

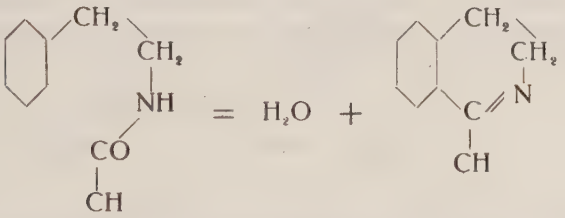
Azote trouvé : 19,7 %

CHAPITRE II

ESSAIS DE CYCLISATION SUR LA PHENYLETHYLAMINE

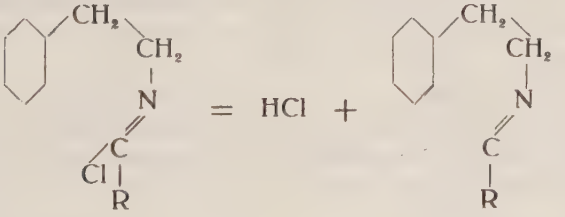
Certains auteurs ont tenté de réaliser une cyclisation intramoléculaire sur quelques dérivés de la phényléthylamine.

A Bischler et Napieralski (1) obtinrent l'-αméthyldihydroisoquinoléine en traitant le dérivé acétylé de l'amine par l'anhydride phosphorique ou par le chlorure de zinc :



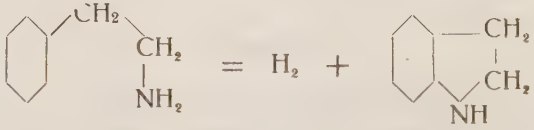
Ils obtinrent de même, en partant du dérivé benzoylé, l'α-phényldihydroisoquinoléine.

H. Decker et W. Kropp (2) réalisèrent également la synthèse de ces deux quinoléines par condensation intime des chlorures imidés correspondants en présence de chlorure d'aluminium à une température inférieure à 100°.



(1) D. ch. G. 26 (1893) p. 1903.
(2) D. ch. G. 42 (1909) p. 2075.

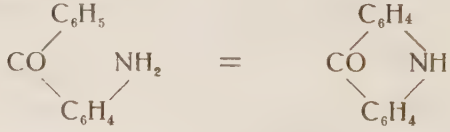
Nous nous sommes proposés de réaliser une cyclisation intramoléculaire sur la phényléthylamine elle-même.



Le dihydroindol ainsi obtenu aurait pu servir de base à une synthèse de l'indigo.

On pouvait espérer réaliser cette cyclisation en faisant agir des odydants sur la phényléthylamine. La difficulté est de trouver un oxydant susceptible de réaliser la cyclisation sans attaquer la chaîne latérale.

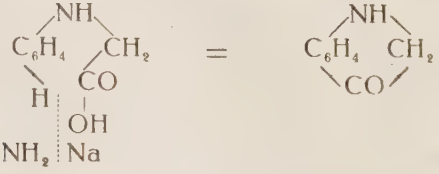
Nous avons fait ces essais de cyclisation avec le bioxyde de plomb. Cet oxyde a déjà été employé pour des cyclisations de ce genre. C'est ainsi que l'orthoaminobenzophénone chauffé avec du bioxyde de plomb vers 350-360° donne l'acridone (1).



Nous avons essayé également l'action de l'ozone.

Ces deux méthodes d'oxydation ne nous ont pas permis d'aboutir au résultat cherché.

Nous nous sommes alors demandés s'il n'était pas possible d'opérer la cyclisation avec l'amidure de sodium. Ce dernier a déjà été employé avec succès dans certains cas. C'est ainsi que par action de l'amidure de sodium sur le phénylglycocolle en présence de soude on obtient l'indoxyle.



(1) Graebe et Ullmann B. 27 (1894) p. 3484.

PARTIE EXPERIMENTALE

Oxydation par le bioxyde de plomb

On fait agir en tube scellé 3 à 4 parties de bioxyde de plomb sur une partie de phényléthylamine. On chauffe pendant 24 heures à une température comprise entre 120 et 150°. Après refroidissement, on étend d'eau et on extrait à l'éther; après distillation de l'éther, on retrouve la plus grande partie de la phényléthylamine qui n'a pas réagi.

Oxydation par l'ozone

L'action de l'ozone sur les amines aromatiques, sur l'aniline en particulier, a été étudiée par Otto (1); il a obtenu de cette manière l'azobenzène :

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + 2O^3 = C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_5 + 2H_2O + 2O^2$$

Nous avons opéré en solution chloroformique : l'ozone était préparé à l'aide d'un ozoniseur de Berthelot. La solution, limpide au début prend peu à peu, sous l'action de l'ozone, une coloration brune. Cette solution, abandonnée à elle-même, laisse déposer par évaporation lente, des aiguilles jaunes clair. Ces aiguilles, séparées de la solution se décomposent presque instantanément en une huile rougeâtre. Nous n'avons pu déterminer la constitution de ce produit.

Action de l'amidure de sodium

On chauffe en tube scellé de la phényléthylamine avec de l'amidure de sodium fraîchement préparé. On laisse la température à 150° pendant 24 heures environ. Nous n'avons pu isoler de cet essai aucun produit intéressant.

---

(1) Annales de chim. et de phys. 13 (1898) p. 141.

Les essais d'oxydation que nous avons effectués sur la phényléthylamine nous montrent que cette dernière est difficilement cyclisée.

On ne peut espérer opérer une cyclisation de la phényléthylamine par action de la chaleur, cette dernière décomposant l'amine en styrolène.

Il est intéressant de constater que par action de la chaleur sur l'éthylaniline et sur des bases analogues on peut obtenir l'indol. C'est ainsi que A. Baeyer et H. Caro (1) ont mentionné la production d'indol par action de la chaleur sur les vapeurs d'éthylaniline. De même avec la diéthylorthotoluidine ces chimistes ont obtenu une quantité assez importante d'indol.

Nous pouvons conclure que l'on peut aisément opérer la cyclisation lorsque le groupement NH^2 est fixé au noyau. Elle devient très difficile lorsque ce groupement est rattaché à une chaîne latérale.

---

(1) D. ch. G. 10 (1877) p. 1262.

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA DI (β PHENYLETHYL) AMINE

La di (β phényléthyl) amine a été isolée pour la première fois en 1879 par Spica (1), qui l'a obtenue à côté de la mono et de la tri (β phényléthyl) amine, en traitant le cyanure de benzyle par l'hydrogène naissant, résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc. Dans ces conditions, on obtient sous forme de chlorhydrates, un mélange des trois amines primaire, secondaire et tertiaire. Les bases sont aisément séparées par distillation fractionnée.

Spira décrit la di (β phényléthyl) amine comme étant un corps liquide bouillant au-dessus de 360° à la pression ordinaire, entre 335 et 337° sous une pression de 603 mm., peu soluble dans l'eau et facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Le chlorhydrate est soluble dans l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'éther. Il cristallise en feuillets blancs nacrés qui, chauffés lentement, fondent vers 259-260° et dont le point de fusion instantané est situé vers 265°. Le chloroplatinate se présente sous la forme d'un sel jaune orangé, moyennement soluble dans l'eau.

Spica a préparé en outre la di (β phényléthyl) urée $(C_6H_5-CH_2-CH_2)_2-N-CO-NH_2$ par action du cyanate de potassium en solution aqueuse concentrée sur une solution bouillante de chlorhydrate de di (β phényléthyl) amine. Celle-ci, purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante, cristallise en prismes blancs fondant à 108-109°.

(1) Gazetta Chimica Italiana 9 (1879) p. 560.

Fileti et Piccini (1), obtinrent le chlorhydrate de di (β phényléthyl) amine en même temps que du styrolène par action de la chaleur sur le chlorhydrate de phényléthylamine.

$$2\,(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2,HCl) = NH_4Cl + (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH,HCl$$

La formation de styrolène peut provenir du dédoublement du chlorhydrate de phényléthylamine ou bien du chlorhydrate de di (β phényléthyl) amine formé :

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2,HCl = NH_4Cl + C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2$$
$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH,HCl = NH_4Cl + 2C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2$$

Malbot (2) en traitant le chlorure d'éthylbenzène $C_6H_5 - CH_2 - CH_2Cl$ par de l'ammoniaque en solution aqueuse ou alcoolique obtint également la di (β phényléthyl) amine.

En dehors de ces différents modes de formation la di (β phényléthyl) amine a été obtenue, à côté de phényléthylamine, par hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Paal et Gerum (3), effectuèrent cette hydrogénation en présence de palladium, en agitant dans une atmosphère d'hydrogène le cyanure de benzyle mélangé avec la solution aqueuse colloïdale de palladium. M. Mignonac (4), opéra en milieu anhydre en présence de nickel comme catalyseur. Plus tard H. Rupe et K. Glenz (5), employèrent le même catalyseur, mais en variant les conditions. Enfin ce même catalyseur a été mis en oeuvre par Braun, Blessing et Zobel (6) en opérant sous pression et à une température comprise entre 110 et 130°.

Ces auteurs ont ensuite fait varier la nature et la concentration des solvants. Ils ont constaté que les proportions d'amine primaire et d'amine secondaire formées dépendaient de ces deux facteurs.

---

(1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 32 (1879) p. 440.

(2) Annales de Chimie et de Physique 13 (1888) p. 525.

(3) Berichte 42 (1909) p. 1553.

(4) C.R. 171 (1920) p. 115.

(5) Helvetica Chimica Acta 5 (1923) p. 937-942.

(6) D. Ch. G. 9 (1923) p. 1988-2001.

SOLVANT	Conc. du solvant en %	Phényléthyl-amine obtenue en %	Di(β-phényl-éthylamine obtenue en %
Tétraline ou Décaline .	20	39	21
	23	35	27
	33	36	26
	66	74	3
Alcool amylique . . .	14	8	78
	25	20	60
	50	22	62
$C_8H_{17}OH$	50	55	38
$C_6H_5(CH_2)_2OH$	50	55	35
Ac. tetralol	50	23	46
Cyclopentanol	50	71	17
	15	13	75
Ether Amylique . . .	66	57	29

Comme nous venons de le voir, la proportion de di (β phényléthyl) amine obtenue par hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle est variable selon les conditions d'expériences. M. Mignonac (1) a démontré d'une manière générale qu'au cours de l'hydrogénation catalytique des nitriles, la formation de l'amine secondaire résultait de la condensation de l'imine avec dégagement d'ammoniaque. Le même auteur en collaboration avec M. Ritter a montré que cette réaction de condensation pouvait limitée par la présence d'ammoniaque et qu'on pouvait être limitée par la présence d'ammoniaque et qu'on pouvait obtenir dans ce cas l'amine primaire en quantité préaddition d'ammoniaque, on obtienne par hydrogénation du cyanure de benzyle une quantité prépondérante de di (β phényléthyl) amine.

Karl Kindler (2) enfin décrit un autre mode de formation de la di (β phényléthyl) amine, qui consiste à réduire l'amide de l'acide phénylacétique. Il se forme également de la β phényléthylamine. L'auteur explique cette réaction par la formation intermédiaire d'un amino carbinol qui, se transformant en aldimine ou aldéhyde réagit sur l'amine primaire pour donner l'amine secondaire.

(1) C.R. 171 (1920) p. 115.
(2) Ann. Ch. 431 (1923) p. 187.

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + 2H = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}NH_2 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_5\text{-}CH_2CHO$$
$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}NH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH = NH + C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CHO \\ C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \end{matrix}\right| + C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH = N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5 + H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}NH$$
$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \xrightarrow{-NH_3} C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH = N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

La di (β phényléthyl) amine qui avait toujours été décrite comme un corps liquide, a été indiqué comme étant cristallisée pour la première fois par J.-V. Braun. Il en donne comme point de fusion 28-30° et comme point d'ébullition 195° sous une pression de 18 mm. Le picrate fond à 150°, le dérivé nitrosé à 95°.

CHAPITRE II

LA DI (β PHENYLETHYLAMINE)

Nous avons préparé la di (β phényléthyl) amine en quantités relativement importantes et nous l'avons obtenue à un grand état de pureté.

Nous avons étudié les constantes de cette amine. Elle distille à 199° sous une pression de 15 mm. Liquide, elle est incolore. Elle cristallise sous forme de prismes fondant à 27-28°.

Sa densité prise à 40° est de 0,998. Son indice de réfraction à cette même température est de 1,5513.

Rm calculée : 71,7

Rm trouvée : 71,9

La phénylurée de la di (β phényléthyl) amine s'obtient avec facilité par action directe de l'isocyanate de phényl sur la base. La réaction se fait avec violence. L'urée obtenue

$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_5$

soluble dans l'alcool, cristallise sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 153°.

Dosage d'azote (Microkjehldahl)

Substance pesée: 31,8 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ employé: 11 cc

Azote calculé : 8,13 %

Azote trouvé : 8,06 %

Nous nous sommes proposés de préparer et d'étudier les dérivés nitrés et aminés, encore inconnus, de la di (β phényléthyl) amine. Les dérivés nitrés que nous avons obtenus nous ont permis d'observer leur réduction par hydrogénation catalytique en dérivés aminés et ces derniers nous ont fourni l'occasion de préparer quelques azoïques nouveaux.

Pour effectuer la nitration de la di (β phényléthyl) amine, nous nous sommes trouvés obligés de préparer le dérivé acétylé de cette amine, également inconnu, afin de protéger la chaîne latérale contre l'action des agents nitrants.

Préparation de l'acétyl-di (β phényléthyl) amine

$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}CO\text{-}CH_3$

On traite directement l'amine par l'anhydride acétique.

20 grammes d'amine, fraîchement distillée, sont placés dans un ballon sec surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute, peu à peu, par le réfrigérant 10 gr. d'anhydride acétique. Il se produit une réaction immédiate avec dégagement de chaleur. Le mélange est ensuite chauffé au bain-marie pendant douze heures. L'excès d'anhydride acétique est chassé dans le vide. L'acétyl-di (β phényléthyl) amine distille à 217° sous une pression de 2 mm. et cristallise immédiatement. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther. On l'obtient, par recristallisation, sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 41-42°.

Dosage d'azote (Microkjeldahl)

Substance pesée : 53, 4 mg. $\frac{H_2SO_4}{60}$ N : 11,95 cc

Azote calculé : 5,24 %

Azote trouvé : 5,22 %

Nitration de l'acétyl-di (β phényléthyl) amine

On met dans le ballon à nitration 40 cc. d'acide nitrique fumant, de densité 1,51 que l'on refroidit à 0° par un mélange de glace et de sel marin. On ajoute par petites quantités 10 grammes d'acétyl-di (β phényléthyl) amine, en prenant bien soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 5°. On abandonne le mélange quelques instants, puis on ajoute de l'eau, goutte à goutte, à l'aide d'un tube à brome, jusqu'à ce qu'il se forme un trouble. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentré, en évitant une trop grande élévation de température, jusqu'à ce que le dérivé nitré précipite et se rassemble sous forme d'une masse collant aux parois du ballon. On décante le liquide surnageant et on lave plusieurs fois à l'eau distillée. On recristallise la masse dans l'alcool. On obtient alors un produit, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, cristallisant sous forme de petites aiguilles jaunes clair, fondant à 148-149° et qui, exposées à la lumière, brunissent rapidement.

Dosage d'azote (Microkjehldahl)

Substance pesée : 46,6 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ employé : 24,3cc

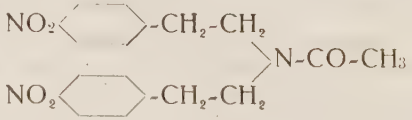
Azote calculé : 12,32 %

Azote trouvé : 12,16 %

L'analyse de ce dérivé nitré nous fait connaître qu'il renferme deux radicaux NO^2, un dans chaque noyau. Il reste à déterminer la position de ces groupements NO^2. Pour cela, nous avons oxydé l'acétyldinitrodi (β phényléthyl) amine par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique. Cette oxydation doit transformer le dérivé nitré en acide nitrobenzoïque qu'il nous sera facile de déterminer.

Oxydation de l'acétyldinitrodi (β phényléthyl) amine

On traite un gramme de dérivé nitré par 5 grammes de bichromate de potassium dissouts dans un mélange de 10 cc. d'acide sulfurique et de 30 cc. d'eau. On chauffe au bain-marie. Des cristaux se déposent au refroidissement. On les filtre et on les purifie par recristallisation dans l'eau chaude. La substance ainsi obtenue fond vers 238-239° et possède toutes les propriétés de l'acide paranitrobenzoïque. Nous pouvons en déduire que, dans le dérivé nitré que nous avons préparé, les groupements NO^2 occupent la position para et qu'il correspond à la formule suivante:



La réduction de l'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine nous donnera le dérivé aminé, avec lequel nous nous sommes proposés d'obtenir quelques colorants azoïques nouveaux. Nous avons effectué cette réduction par hydrogénation en présence de nickel réduit.

Réduction de l'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine

Nous avons opéré sur 4 grammes de dérivé nitré que nous avons mis en solution dans 100 cc. d'alcool absolu. L'hydrogénation est faite à froid. Elle se poursuit d'une manière régulière et la vitesse reste uniforme jus-

que vers la fin où elle diminue notablement (voir la courbe).

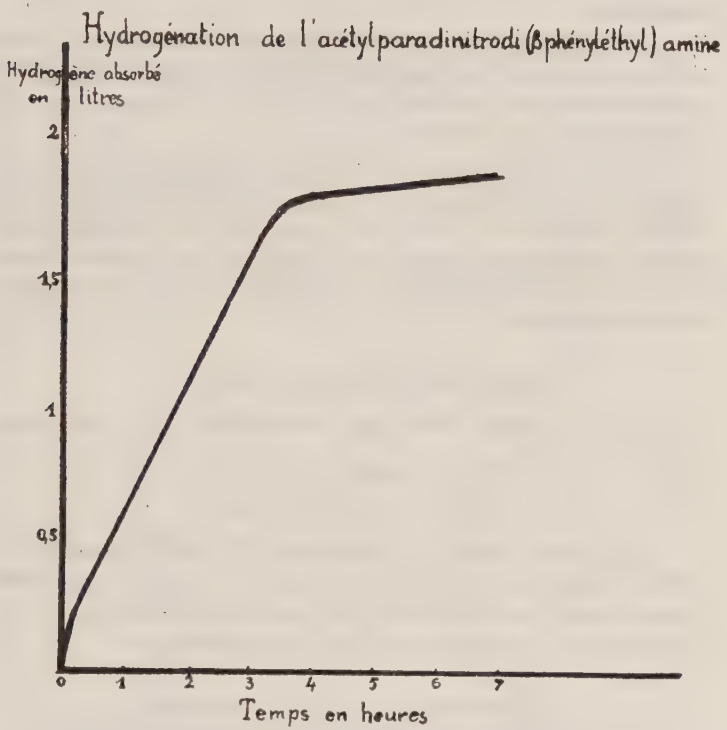


Fig. 1.

La quantité d'hydrogène absorbé est de 1460 cc., ce qui correspond presque à la quantité théorique.

Le nickel est centrifugé, puis l'alcool est évaporé. Il reste une huile extrêmement visqueuse que nous ne sommes parvenus ni à distiller, même dans un vide très poussé, ni à faire recristalliser. Cette huile n'est autre que l'acétylparadiaminodi (β phényléthyl) amine. Traitée en effet par l'acide chlorhydrique, on obtient un produit dont les résultats d'analyse correspondent au chlorhydrate de cette amine.

Pour préparer ce chlorhydrate, on dissout 5 grammes d'acétylparadiaminodi (β phényléthyl) amine dans un mélange d'alcool et d'éther. On fait passer dans cette

solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux; le chlorhydrate précipite sous forme de petites aiguilles blanches.

Ce chlorhydrate peut être également obtenu en traitant le dérivé aminé par l'acide chlorhydrique en milieu hydro-alcoolique. On évapore à sec et on recristallise le produit dans l'alcool.

Le chlorhydrate d'acétylparadiaminodi (β phényléthyl) amine, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, cristallise en petites aiguilles blanches dont le point de fusion instantané est de 242°. Chauffées lentement, elles se décomposent vers 193°.

Dosage de chlore (gravimètrique)

Substance pesée : 61,2 mg. — Poids d'AgCl : 45,2 mg.

Chlore calculé : 19,18 %
Chlore trouvé : 19, 12 %

Ce chlorhydrate va nous servir de matière première pour l'obtention de quelques azoïques nouveaux que nous préparerons par copulation du sel de diazonium correspondant avec l'aniline et l'acide métanilique.

Préparation du sel de diazonium de l'acétylparadiaminodi (β phényléthyl) amine

On dissout 5 grammes de chlorhydrate d'acétylparadiaminodi (β phényléthyl) amine dans 50 cc. d'eau; on ajoute à cette solution 4 à 6 grammes d'acide chlorhydrique concentré ordinaire, ce qui correspond à deux molécules d'acide chlorhydrique. On prépare une solution de nitrite de soude renfermant la quantité nécessaire à la diazotation. On refroidit ces deux solutions par addition directe de glace pilée de manière à avoir une température voisine de 0°.

On verse d'un seul coup la solution de nitrite dans la solution du chlorhydrate d'amine, de manière à éviter la copulation du sel de diazonium avec l'amine libre.

Copulation avec l'aniline

On ajoute à la solution du sel de diazonium une solution de 15 grammes d'acétate de soude cristallisé dans une quantité d'eau aussi faible que possible. Puis on ajoute en agitant 2,5 grammes d'aniline fraîchement distillée. On chauffe vers 40-50° et on abandonne pendant quelques instants. On filtre rapidement à la trompe l'azoïque formé et on lave plusieurs fois à l'eau. On comprime sur une assiette poreuse et on recristallise dans un mélange d'alcool et d'éther. On obtient une poudre jaune.

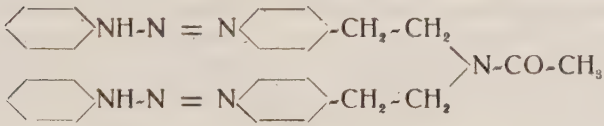
Dosage d'azote (Microkjeldahl)

Substance pesée : 36, 3 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$ employé : 29,95 cc

Azote calculé : 19,40 %

Azote trouvé : 19,23 %

Cet amino-azoïque correspond à la formule suivante :



Copulation avec l'acide métanilique

L'acide métanilique étant très peu soluble dans l'eau froide, on en fait le sel de soude en le traitant à chaud par une solution de carbonate de sodium.

La copulation s'effectue ensuite de la même manière que dans le cas de la copulation avec l'aniline. Le produit recueilli est recristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther. On l'obtient sous forme d'une poudre brune fondant vers 268-270°.

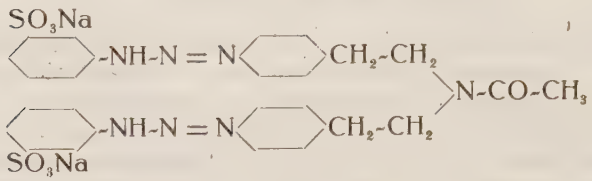
Dosage d'azote (Microkjeldahl)

Substance pesée : 31, 9 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$: 18,45 cc

Azote calculé : 13,78 %

Azote trouvé : 13,47 %

Cet amino azoïque correspond à la formule :



Propriétés des amino-azoïque préparés

Ils sont insolubles dans la ligroïne, très peu solubles dans l'eau et l'éther, très solubles dans l'alcool. Ils donnent une coloration rouge en milieu acide et une coloration jaune en milieu alcalin. Cette propriété permettrait de les utiliser comme indicateurs, tout au moins pour des solutions dont la dilution n'est pas trop grande. Nous les avons utilisés comme indicateurs avec des solutions d'acide sulfurique et de soude décinormales. Nous avons obtenu des virages nets et les résultats trouvés concordent avec ceux obtenus avec le méthylorange. Mais les colorants préparés, s'ils sont des indicateurs presque aussi sensibles que le méthylorange, ont un pouvoir colorant beaucoup moindre, puisque nous avons dû les employer à une dilution de 5 grammes dans 100 cc. d'alcool, alors que le méthylorange est employé à une dilution beaucoup plus grande, 0,02 gr. dans 100 cc. d'eau.

Préparation du chlorhydrate de paradinitrodi (β phényléthyl) amine

Les différents dérivés de la di (β phényléthyl) amine que nous venons de décrire possèdent tous la fonction amine secondaire bloquée par un groupement acétyl. Il nous a paru intéressant de libérer cette fonction amine secondaire et de comparer les propriétés des dérivés acétylés à celles des dérivés non acétylés.

Nous avons d'abord préparé le chlorhydrate de paradinitro-di (β phényléthyl) amine par hydrolyse de l'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine par l'acide chlorhydrique en solution hydroalcoolique.

10 grammes d'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine sont mis en solution alcoolique. On ajoute à la solution 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré. On fait

bouillir, au réfrigérant à reflux, au bain-marie, pendant plusieurs heures. On évapore ensuite, dans le vide, l'alcool et l'excès d'acide chlorhydrique. Recristallisé dans l'alcool, ce chlorhydrate cristallise en feuillets blancs; il est moyennement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se décompose à 153° quand on le chauffe lentement. Son point de fusion instantané est de 174°.

Dosage de chlore (gravimétrique)

Substance pesée : 178, 3 mg. — Poids de Cl Ag: 71, 8 mg.

Chlore calculé : 10,09 %

Chlore trouvé : 9,97 %

Nous avons obtenu, à partir de ce chlorhydrate, la base libre, la paradinitrodi (β phényléthyl) amine :

$$[NO_2—C_6H_4—CH_2—CH_2]_2NH$$

en traitant ce dernier par une solution de potasse à 50 %. La base est extraite à l'éther. Après évaporation de l'éther, on obtient une huile presque rouge qui ne cristallise pas. La base acétylée correspondante, comme nous l'avons vu, cristallise facilement et n'est presque pas colorée.

Le pouvoir réactionnel de la fonction amine secondaire de la paradinitrodi (β phényléthyl) amine doit d'ailleurs se trouver fortement affaiblie par l'introduction dans les noyaux des radicaux NO^2 qui sont des radicaux électro-négatifs. C'est ce que nous avons pu vérifier en essayant d'en préparer le dérivé nitrosé.

Nous avons pu constater que ce dérivé est beaucoup plus difficile à obtenir que le dérivé nitrosé de la di (β phényléthyl) amine elle-même. Nous l'avons néanmoins obtenu, avec d'assez mauvais rendements, de la manière suivante :

5 grammes de chlorhydrate de paradinitrodi (β phényléthyl) amine sont dissouts dans de l'eau chaude. On acidule cette solution avec de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute la quantité de nitrite de soude, exactement calculée, en agitant constamment. On abandonne quelques temps. Le dérivé nitrosé se sépare sous la forme d'une huile qui cristallise rapidement à froid. On retrouve d'ailleurs, en même temps, une quantité assez importante de chlorhydrate de paradinitrodi (β phényléthyl)

amine qui n'a pas réagi. On sépare les deux produits par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther de pétrole, le dérivé nitrosé obtenu cristallise en forme de petites paillettes jaunes fondant à 116°.

Dosage d'azote (Microkjeldahl)

Substance pesée : 11,3 mg. SO_4H_2N : 7,83 cc.

Azote calculé : 16,27 %

Azote trouvé : 16,18 %

Réduction de la paradinitrodi (β phényléthyl) amine

Nous avons réalisé cette réduction par hydrogénation catalytique. Nous nous sommes placés exactement dans les mêmes conditions que lorsque nous avons opéré la réduction de l'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine de façon à pouvoir établir une comparaison entre les hydrogénations du dérivé nitré de l'amine libre et du dérivé nitré de l'amine acétylée.

5 grammes de paradinitrodi (β phényléthyl) amine sont mis en solution dans 100 cc. d'alcool absolu. L'hydrogénation, faite à froid, est extrêmement rapide, puisque l'absorption de la quantité totale d'hydrogène se fait en moins d'une heure. La réaction d'hydrogénation se fait même avec un léger dégagement de chaleur et l'on constate que la vitesse d'absorption augmente légèrement au bout d'un certain temps.

Nous avons absorbé 2100 cc. d'hydrogène, ce qui correspond sensiblement à la quantité théorique (2.120 cc).

Après centrifugation du nickel réduit et évaporation de l'alcool, on obtient une huile très visqueuse, qui est la paradiaminodi (β phényléthyl) amine :

$$[NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_2NH$$

comme nous le verrons plus loin, en en préparant le chlorhydrate.

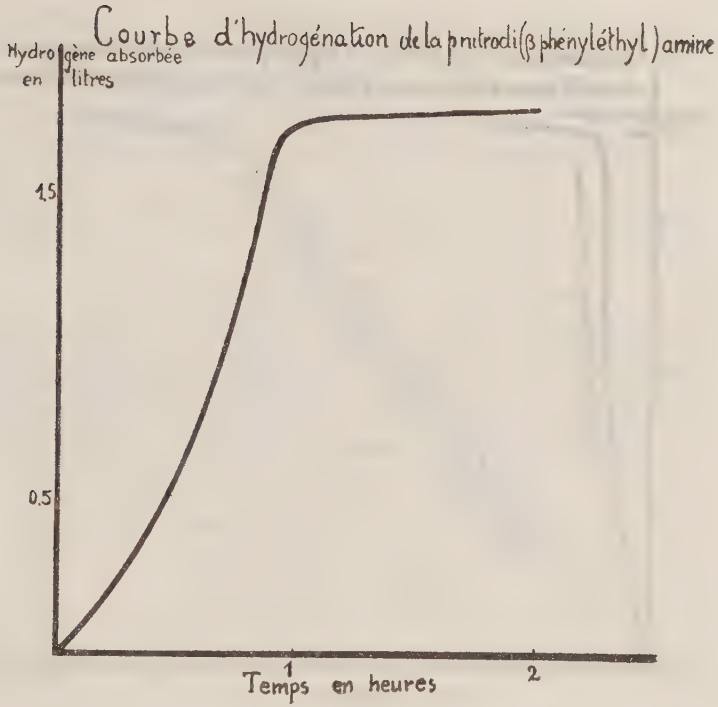


Fig. 2.

Si l'on compare les courbes d'hydrogénation de la paradinitrodi (β phénylétyl) amine et de l'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine, on constate que dans les deux cas l'hydrogénation se fait avec la même allure générale, la vitesse d'hydrogénation restant presque jusqu'à la fin, proportionnelle au temps. Mais cette vitesse d'hydrogénation est beaucoup plus grande dans le cas du dérivé nitré de l'amine libre que dans le cas du dérivé nitré de l'amine acétylé. Il en résulterait que le groupement acétyl aurait une action retardatrice sur la vitesse d'hydrogénation.

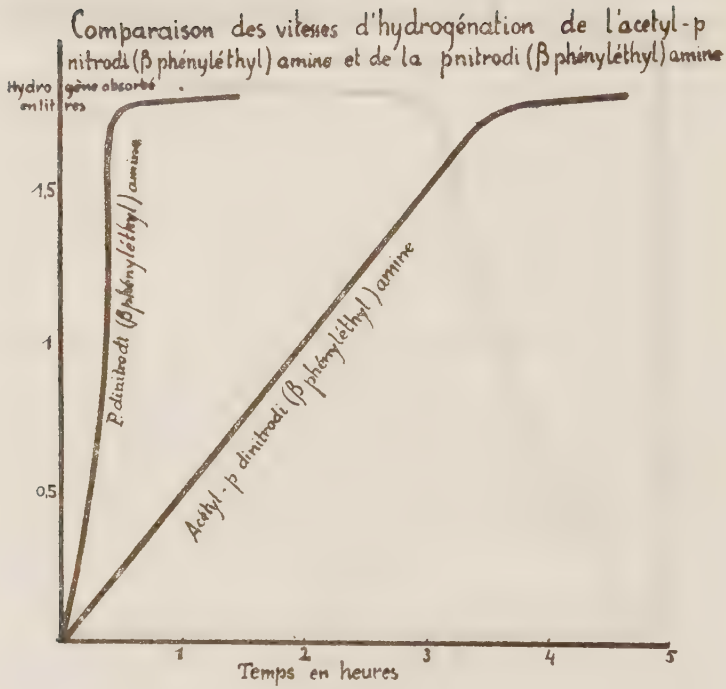


Fig. 3

Préparation du chlorhydrate de paradiaminodi (β phényléthyl) amine

$[HCl, NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_2 NH, HCl$

Ce chlorhydrate est obtenu en traitant directement la base par l'acide chlorhydrique. On évapore l'excès d'acide chlorhydrique. On reprend par l'alcool et on précipite le chlorhydrate par l'éther. Ce chlorhydrate, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, cristallise sous forme de petites aiguilles dont la masse est légèrement rosée. Il se décompose vers 206° quand on le chauffe lentement et son point de fusion instantané est de 263°.

Dosage de Chlore (gravimétrique)

Substance pesée 197,4 mg. — Poids d'AgCl: 244,7 mg.

Chlore calculé : 29,12 %

Chlore trouvé : 29,21 %

Nous avons préparé à nouveau, en traitant le chlorhydrate par la potasse à 50 p. 100, la diaminodi (β phényléthyl) amine, afin de l'obtenir le plus pure possible.

Cette base possède trois fonctions amine; il nous a paru intéressant d'en préparer quelques dérivés.

Préparation du dérivé acétylé de la diaminodi (β phényléthyl) amine

$[CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_2N\text{-}CO\text{-}CH_3$

Ce dérivé est obtenu en traitant 4 grammes d'amine par 6 grammes d'anhydride acétique. On chauffe au bain-marie pendant plusieurs heures. On évapore l'excès d'anhydride acétique. Le résidu cristallise assez lentement en petites aiguilles fondant à 187-188°.

Dosage d'azote (Microkjehldahl)

Substance pesée : 18,6 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$: 9 cc

Azote calculé : 11,38 %

Azote trouvé : 11,28 %

Préparation du picrate de la diaminodi (β phényléthyl) amine

$[(NO_2)_3\text{-}C_6H_2\text{-}CO\text{-}NHC_6H_4CH_2CH_2]_2N\text{-}CO\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$

Ce dérivé est obtenu en traitant en solution alcoolique 4 grammes d'amine par 12 grammes d'acide picrique. On chauffe légèrement. Le picrate est filtré et lavé à l'éther. On obtient un beau produit cristallisant en petites aiguilles jaunes, qui fondent vers 160-161°.

Il est intéressant de noter le haut poids moléculaire 972 de ce picrate.

Dosage d'azote (Microkjehldahl)

Substance pesée : 17,1 mg. H_2SO_4 $\frac{N}{60}$: 12,45 cc

Azote calculé : 17,08 %

Azote trouvé : 16,96 %

Les dosages effectués sur le chlorhydrate, sur le dérivé acétylé, sur le picrate de la diaminodi (β phényléthyl) amine nous montre que les trois fonctions amine de cette base ont toujours réagi en même temps.

Préparation de l'acétyl-tétranitrodi (β phényléthyl) amine

Nous nous sommes également proposés d'obtenir un dérivé nitré de la di (β phényléthyl) amine dans lequel rentreraient des groupements NO^2 en plus grand nombre que dans ceux obtenus jusqu'alors.

En traitant à chaud l'acétyl-paradinitrodi (β phényléthyl) amine par un mélange sulfonitrique nous avons pu obtenir l'acétyl-tétranitrodi (β phényléthyl) amine.

10 grammes d'acétylparadinitrodi (β phényléthyl) amine sont ajoutés peu à peu et en agitant constamment à un mélange de 30 cc. d'acide sulfurique concentré et de 40 cc. d'acide nitrique fumant. On abandonne le tout pendant plusieurs heures, puis on termine la réaction en chauffant au bain-marie. On laisse refroidir et on ajoute lentement de l'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble. On ajoute ensuite, toujours très lentement, un peu d'ammoniaque concentré, jusqu'à ce que tout le produit soit bien précipité. On prend soin de ne pas ajouter trop d'ammoniaque car le dérivé polynitré obtenu est soluble dans une solution fortement ammoniacale. On décante le liquide surnageant, on lave plusieurs fois la masse précipitée à l'eau distillée et on la recristallise dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux d'un jaune foncé fondant à 128°, solubles dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'eau et l'éther.

Dosage d'azote (microkjehldahl)

Substance pesée : 34,3 mg. SO_4H_2 $\frac{N}{60}$: 23 cc

Azote calculé : 15,62 %

Azote trouvé : 15,63 %

Réduction de l'acétyltétranitrodi (β phényléthyl) amine

Nous avons opéré sur 2 grammes de dérivé nitré dissouts dans 50 cc. d'alcool absolu et dans les mêmes conditions que dans le cas de la réduction de l'acétyldinitrodi (β phényléthyl) amine, c'est-à-dire en présence de nickel réduit et à la température ambiante.

La courbe d'hydrogénation du dérivé tétranitré a une allure toute différente de celle du dérivé dinitré : nous avons constaté que la vitesse d'hydrogénation allait

constamment en décroissant. On peut expliquer ce résultat en admettant la formation d'états intermédiaires d'une certaine stabilité. (Voir la courbe).

Fig. 4.

Lorsque l'hydrogénation est terminée, on centrifuge le nickel et on évapore une partie de l'alcool. On fait passer dans la solution un courant sec de gaz chlorhydrique. En ajoutant un peu d'éther, on précipite un produit blanc qui est le chlorhydrate de l'amine. On centrifuge le produit et on le lave à l'éther.

Le chlorhydrate, dès qu'il se trouve à l'air libre se décompose instantanément. Cette décomposition n'a d'ailleurs rien de surprenant, car lorsque plusieurs groupements NH^2 se trouvent fixés au même noyau, l'oxydation se fait très facilement. Nous avons essayé de conserver ce chlorhydrate dans le vide, mais, même sous une pression réduite il se décompose assez rapidement.

Sulfonation de la di (β phényléthyl) amine

Nous nous sommes proposés également d'obtenir des dérivés sulfonés de la di (β phényléthyl) amine. Alors que la nitration conduit à des dérivés renfermant au moins deux radicaux NO^2, un dans chaque noyau, la sulfonation ne conduit qu'à des dérivés monosulfonés, même en opérant avec des moyens de sulfonation très énergiques.

Préparation de la di (β phényléthyl) amine monosulfonée

50 cc. d'acide sulfurique concentré sont mis dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute lentement 10 grammes d'amine. On chauffe au bain d'huile à une température voisine de 200° pendant 12 heures environ. Après refroidissement, on étend d'eau et on neutralise par du carbonate de baryum. Il précipite du sulfate de baryum. On filtre. Le filtrat évaporé laisse déposer un corps solide très soluble dans l'eau, insoluble dans la presque totalité des solvants organiques.

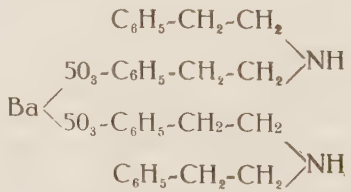
Dosage de baryum (gravimétrique)

Substance pesée : 566,4 mg. — SO^4Ba : 175 mg.

Baryum calculé : 17,04 %

Baryum trouvé : 16,84 %

Ce dosage de baryum correspond au sel monosulfoné de la di (β phényléthyl) amine suivant :



Nous avons essayé d'obtenir un dérivé dans lequel entreraient plus de groupements SO^3H. Pour cela, nous avons employé de l'oléum à 8 %, ce qui correspond à 9,5 parties d'oléum à 60 % additionnées de 5 parties d'acide sulfurique concentré. La réaction est beaucoup plus violente que précédemment. On étend d'eau et on neutralise par du carbonate de baryum. Le sel de baryum, obtenu après évaporation du filtrat se trouve être, comme dans

le cas précédent, le sel correspondant au dérivé monosulfoné.

Dosage de baryum (gravimétrique)

Substance pesée : 920,9 mg. — SO^4Ba : 285,1 mg.

Baryum calculé : 17,04 %

Baryum trouvé : 16,87 %

CHAPITRE III

HYDROGENATION CATALYTIQUE DE LA DIPHENYLETHYLNITROSAMINE

La réduction des nitrosamines a été réalisée par Fischer qui opérait avec la poudre de zinc et l'acide acétique. Il obtenait, comme produit final de l'opération les hydrazines correspondant aux nitrosamines dont il était parti. C'est en opérant de cette manière que L. Knorr (1) obtint la pipérylhydrazine à partir de la nitrosopipéridine et que le même auteur, en collaboration avec Browndson (2) obtint la morpholylhydrazine à partir de la nitrosomorpholine.

Récemment, C. Paal et Wan-Nien-Yao (3) ont effectué la réduction catalytique de quelques nitrosamines et en particulier celle de la diphénylnitrosamine, en utilisant, comme catalyseur, le palladium en solution hydroalcoolique et en opérant à la température ambiante. En partant de la diphénylnitrosamine, ces auteurs pensaient obtenir, dans ces conditions, la diphénylhydrazine d'après la réaction :

$$(C_6H_5)_2\text{-N-NO} + 2H_2 = H_2O + (C_6H_5)_2\text{-N-NH}_2$$

Mais ils ont constaté que la réduction s'arrêtait après l'emploi d'une molécule d'hydrogène pour une molécule de nitrosamine et de la solution, ils ne purent retirer que de la diphénylamine, sans trouver traces, ni de diphénylhydrazine, ni d'ammoniaque.

Ces résultats les engagèrent à rechercher, si au cours de la réduction il n'y avait pas eu de dégagement d'azote; ils trouvèrent qu'effectivement, il se dégageait une quantité d'azote correspondant au tiers de l'hydrogène employé et que la réduction catalytique de la nitrosamine pouvait être représentée par la réaction suivante:

---

(1) Ann. Ch. 221 (1883) p. 300.
(2) Berichte der Ch. Ges. 35 (1902), p. 4474.
(3) Id. Janvier 1930.

$$2\,(C_6H_5)_2N\text{-}NO + 3H_2 = 2H_2O + N_2 + 2\,(C_6H_5)_2NH$$

Pour l'expliquer, Paal et Wan-Nien-Yao, ont admis la réduction intermédiaire de la diphénylnitrosamine en tétraphényltétrazine selon le processus suivant :

$$2(C_6H_5)_2\text{-}N\text{-}NO + 2H_2 = 2H_2O + (C_6H_5)_2N\text{-}N = N\text{-}N(C_6H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2N\text{-}N = N\text{-}N(C_6H_5)_2 + H_2 = (C_6H_5)_2N\text{-}NH\text{-}NH\text{-}N(C_6H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2N\text{-}NH\text{-}NH\text{-}N(C_6H_5)_2 = 2(C_6H_5)_2NH + N_2$$

La tétraphényltétrazine intermédiaire aurait pu d'ailleurs être obtenue par action de la diphénylhydrazine sur la nitrosamine :

$$(C_6H_5)_2N\text{-}NO + (C_6H_5)_2\text{-}N\text{-}NH = (C_6H_5)_2N\text{-}N = N\text{-}N\text{-}(C_6H_5)_2 + H_2O$$

Pour vérifier cette dernière hypothèse, les auteurs firent réagir, en solution alcoolique, à la température ambiante, des quantités équimoléculaires de ces deux corps. Les deux composés ont bien réagi l'un sur l'autre, mais si lentement qu'au bout de dix jours, il y avait encore une grande quantité de nitrosamine qui n'avait pas réagi. Le produit de réaction se présentait sous la forme d'une huile qui ne renfermait pas de tétraphényltétrazine. Il n'y a donc pas eu formation de phénylhydrazine.

En solution alcoolique, et en présence d'alcali, la diphénylnitrosamine est scindée en azote et amine encore plus rapidement qu'en solution alcoolique pure. En solution acide acétique, la réaction va plus lentement et à côté de produit non attaqué, on retrouve seulement de la diphénylamine.

Pouvant préparer facilement en quantités suffisantes la di (β phényléthyl) nitrosamine, nous nous sommes également proposés de rechercher si à partir de cette nitrosamine, l'on ne pourrait pas obtenir, par réduction catalytique en présence de nickel réduit, la di (β phényléthyl) hydrazine correspondante. Comme Paal et Wan-Nien-Yao, nous ne sommes pas parvenus à obtenir cette hydrazine, mais nous avons pu montrer que l'action catalytique du nickel était différente de celle du palladium. Alors que ces auteurs observaient un dégagement d'azote, dans la réduction de la di (β phényléthyl) nitrosamine, nous avons toujours obtenu l'amine et en même temps il se formait de l'ammoniaque.

Pensant que les résultats trouvés par Paal et son collaborateur pouvaient être particuliers à la diphénylnitrosamine, nous avons repris également la réduction de cette nitrosamine; mais là encore nous avons trouvé qu'il se formait de l'ammoniaque. Dans la réduction des nitrosamines en présence de nickel réduit, on ne peut donc pas admettre la formation de tétraphényltétrazine comme produit intermédiaire. Nous admettrons plutôt la formation de di (β phényléthyl) hydrazine :

$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}NO + 2\,H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}NH_2 + H_2O$$

Cette hydrazine, au fur et à mesure de sa formation et en présence du nickel, est instantanément scindée par fixation d'une nouvelle molécule d'hydrogène en amine et ammoniaque:

$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_2N\text{-}NH_2 + H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH + NH_3$$

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation de la di (β phényléthyl) nitrosamine

On traite le chlorhydrate de l'amine par un excès d'acide nitreux naissant. On dissout 20 grammes de chlorhydrate de di (β phényléthyl) amine dans de l'eau chaude; on acidule cette solution avec de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute peu à peu la quantité de nitrite de soude exactement calculée en agitant constamment. La nitrosamine, insoluble dans l'eau, précipite sous forme d'une huile qui cristallise au refroidissement. Le produit brut, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de belles paillettes blanches fondant à 54°.

Hydrogénation en solution alcoolique pure

8,5 grammes de di (β phényléthyl) amine sont dissouts dans 100 cc. d'alcool absolu. La quantité d'hydrogène absorbée est de 2330 cc., ce qui correspond à la fixation de trois molécules d'hydrogène pour une molécule de nitrosamine.

Après centrifugation du nickel, nous n'avons pu isoler de la solution que de la di (β phényléthyl) amine.

La courbe d'hydrogénation est parfaitement régulière, ce qui laisse supposer que la transformation en amine et ammoniaque est continue.

Pour mettre en évidence que cette transformation est continue, nous avons fait un essai au cours duquel nous avons arrêté l'opération d'hydrogénation avant que la quantité totale d'hydrogène nécessaire à cette transformation n'ait été absorbée, puis nous avons effectué dans la solution un dosage d'ammoniaque.

Nous avons opéré sur 1,77 grammes de di (β phényléthyl) amine et nous avons arrêté l'hydrogénation après avoir absorbé 210 cc. alors que la quantité théorique, nécessitée par la réaction :

$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}NO + 3H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_3\text{-}CH_2)_2NH + H_2O + NH_3$$

est de **490 cc.**

D'après cette réaction la quantité théorique d'ammoniaque formée correspondant à l'absorption de 210 cc. est de 53,1 milligrammes.

Le dosage que nous avons effectué nous a donné 60,1 milligrammes. Ce résultat trop élevé peut provenir du fait que, lors de la distillation de l'ammoniaque, de la di (β phényléthyl) amine peut être entraînée par la vapeur d'eau.

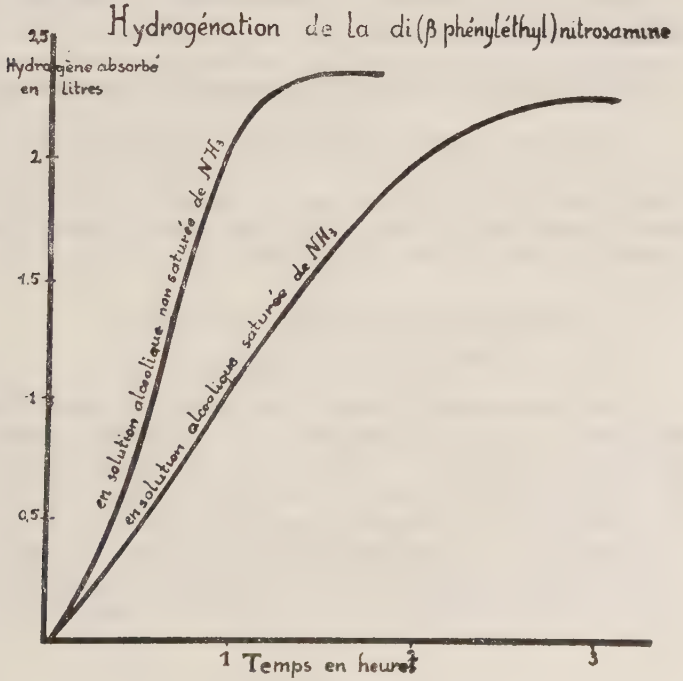


Fig. 5

Nous avons émis précédemment l'hypothèse que la di (β phényléthyl) hydrazine pouvait se former, mais qu'elle était immédiatement scindée par fixation d'une molécule d'hydrogène, autrement dit que nous pouvions avoir presque simultanément les deux réactions suivantes :

$$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}NO + 2\,H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}NH_2 + H_2O$$

$$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}NH_2 + H_2 = (C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH + NH_3$$

Nous nous sommes alors demandés si l'eau qui se formait dans la première réaction ne favorisait pas la destruction de l'hydrazine et si en opérant dans un solvant capable d'absorber l'eau au fur et à mesure de sa formation, on ne pourrait pas obtenir cette dernière. C'est ce qui nous a engagés à effectuer l'hydrogénation en milieu anhydride acétique.

Nous nous sommes également demandés si la deuxième réaction ne serait pas réversible et si en opérant en solution alcoolique saturée d'ammoniaque, par l'effet de la loi d'action de masses, on ne pourrait pas empêcher la transformation totale de l'hydrazine en amine et ammoniaque.

Hydrogénation en milieu anhydride acétique

La quantité d'hydrogène fixée ne correspond plus à la transformation totale de la nitrosamine. Mais après centrifugation et distillation de l'anhydride acétique, nous n'avons pu obtenir, à côté de dérivé nitrosé qui n'avait pas réagi, que de l'acétyl-di (β phényléthyl) amine.

Hydrogénation en solution alcoolique saturée d'ammoniaque

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que dans le cas de l'hydrogénation en solution alcoolique pure. Nous avons constaté que l'hydrogénation se fait plus lentement, tout en étant aussi régulière (voir la courbe). Mais la quantité d'hydrogène absorbée correspond encore à la transformation totale de la nitrosamine en amine et ammoniaque. Après centrifugation et évaporation de l'alcool, nous avons d'ailleurs pu isoler l'amine.

Hydrogénation de la diphénylnitrosamine

Nous avons effectué cette hydrogénation en opérant, comme dans le cas de la di (β phényléthyl) nitrosamine, en solution alcoolique et à la température ambiante. Les résultats obtenus ont été identiques à ceux trouvés, lors de la réduction de la di (β phényléthyl) nitrosamine.

Nous avons également effectué un essai au cours duquel, nous avons arrêté l'opération d'hydrogénation avant que la quantité totale d'hydrogène nécessaire à la transformation complète de la diphénylnitrosamine en diphénylamine et ammoniaque n'ait été absorbée; puis nous avons dosé l'ammoniaque dans la solution.

Nous avons réduit 0,98 grammes de produit et nous avons absorbé 235 cc. d'hydrogène, alors que la quantité théorique nécessaire à la transformation complète en amine et ammoniaque était de 330 cc.

La quantité d'ammoniaque théorique correspondant à l'absorption de 235 cc. d'hydrogène est de : 59,1 milligrammes. Le dosage que nous avons effectué nous a donné 58,7 milligrammes d'ammoniaque.

Ces résultats nous ont permis de déduire, comme nous l'avons exposé plus haut, que, dans l'hydrogénation des nitrosamines, l'action catalytique du nickel était différente de celle du palladium.

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSIONS

Nous pouvons résumer les points principaux du présent travail de la manière suivante :

1° Alors que l'éthylaniline et les bases analogues sont entièrement cyclisés et conduisent à l'indol, cette réaction n'a pu être reproduite avec la phényléthylamine, les différents procédés mis en oeuvre entraînant le départ de l'azote ou laissant la substance inattaquée.

2° L'acétyl-paraaminophényléthylamine nous a conduits par diazotation et copulation à des azoïques nouveaux.

3° La di (β phényléthyl) amine a fait l'objet principal de ce travail. Nous avons préparé un certain nombre de ses dérivés inconnus jusqu'ici; dérivés acétylés, nitrés, sulfonés, azoïques.

4° Nous avons appliqué l'hydrogénation catalytique à la réduction des dérivés polynitrés de cette base et de son dérivé acétylé. Nous avons pu observer que la présence du groupement acétyl retarde l'hydrogénation catalytique d'une manière très sensible.

En comparant les courbes de réduction des dérivés dinitrés et des dérivés tétranitrés, on remarque que les premiers sont hydrogénés avec une vitesse sensiblement constante, tandis que pour les seconds, la vitesse diminue au fur et à mesure de l'hydrogénation, ce qui laisserait supposer l'existence d'étapes intermédiaires d'une certaine stabilité.

5° L'acétyl-paradiaminodi (β phényléthyl) amine nous a conduits par diozotation et copulation à des azoïques nouveaux. Celui qui résulte de la condensation avec l'acide métanilique se comporte comme le méthylorange

sous l'influence des acides et des alcalis et peut constituer un indicateur coloré.

6° Parmi les dérivés aminés, le chlorhydrate du dérivé tétraminé de la di (β phényléthyl) amine se présente sous la forme d'un corps très peu stable, s'oxydant instantanément à l'air, le même sel du dérivé diaminé étant très stable.

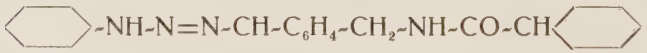
7° Nous avons effectué l'hydrogénation catalytique de la di (β phényléthyl) nitrosamine en présence de nickel et les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont conduits à reprendre l'examen de l'hydrogénation catalytique de la nitrosodiphénylamine. Nous avons montré que les nitrosamines sont réduites sous l'influence du nickel suivant un mécanisme différent de celui qui a déjà été signalé pour les réductions en présence du palladium colloïdal.

COMPOSES NOUVEAUX DECRITS DANS LE PRESENT TRAVAIL

Phénylurée de la phényléthylamine

Point de fusion : 113°.

Azoïque résultant de la condensation du sel de Diazonium de l'acétylaminophényléthylamine avec l'aniline

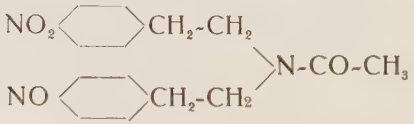


Acétyl-di (β phényléthyl) amine

$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)^2N\text{-}CO\text{-}CH_3$

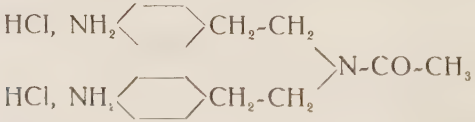
Point de fusion : 41-42°.

Paradinitrodi (β phényléthyl) amine



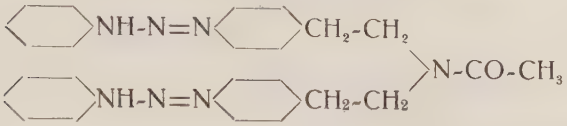
Point de fusion: 148-149°.

Chlorhydrate d'acétyl-paradiaminodi (β phényléthyl) amine

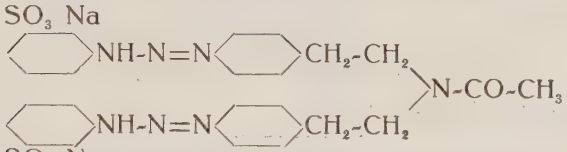


Point de fusion instantané : 242°.

Azoïque résultant de la condensation du sel de diazonium de la paradiaminodi (β phényléthyl) amine acétylée avec l'aniline



Azoïque résultant de la condensation du sel de diazonium de la paradiaminodi (β phényléthyl)amine acétylée avec l'acide métanilique



Point de fusion : 268-270°.

Chlorhydrate de paradinitrodi (β phényléthyl) amine

$(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH,HCl$

Point de fusion instantané : 174°.

Paradinitrodi (β phényléthyl) nitrosamine

$(NO_2\text{-}C_6H_3\text{-}CH_2)_2N\text{-}NO$

Point de fusion 116°.

Chlorhydrate de paradiaminodi (β phényléthyl) amine

$(HCl,NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2NH,HCl$

Point de fusion instantané : 263°.

Dérivé acétylé de la diaminodi (β phényléthyl)amine

$(CH_3\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2N\text{-}CO\text{-}CH_3$

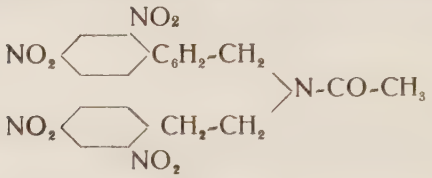
Point de fusion : 187-188°.

Picrate de la diaminodi (β phényléthyl) amine

$[(NO_2)_3\text{-}C_6H_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2]_2N\text{-}CO\text{-}C_6H_2(NO_2)_3$

Point de fusion : 160-161°.

Acétyl-tétranitrodi (β phényléthyl) amine



Point de fusion : 128°.

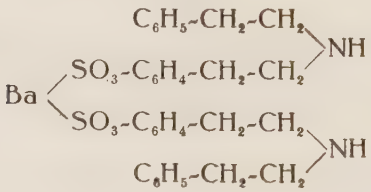
Chlorhydrate d'acétyl-tétraaminodi (β phényléthyl)amine
Instable.

Phénylurée de la di (β phényléthyl) amine

$(C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2\text{-}N\text{-}CO\text{-}NH\text{-}C_6H_5$

Point de fusion : 153°.

Sel de baryum de la di (β phényléthyl) amine monosulfonée



SECONDE THESE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LES VITESSES DE RÉACTION

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 5 septembre 1930
Le Doyen,
E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 15 septembre 1930
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Chr. PFISTER.